

DERWENT-ACC-NO: 2001-605603

DERWENT-WEEK: 200220

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-soluble adhesive for laminating vapor deposited plastic film and metallic foil, comprises polyurethane polyisocyanate prepolymer containing preset amount of silane coupling agent, and curing agent

PATENT-ASSIGNEE: DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG CO LTD[DAIC],
UKIMA GOSEI
KK[UKIMN]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0024060 (February 1, 2000)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|-----------------|----------------|----------|-------|-------------|
| JP 2001214144 A | August 7, 2001 | N/A | 006 | C09J 175/04 |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|-----------------|----------------|------------------|
| JP2001214144A | N/A | 2000JP-0024060 | February 1, 2000 |

INT-CL (IPC): B32B007/12, C09J175/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001214144A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Non-soluble adhesive, contains polyurethane polyisocyanate prepolymer containing 0.01-2 weight % (wt.%) of silane coupling agent, and curing agent. The curing agent is polyurethane polyol prepolymer having 0.5-5 wt.% of hydroxyl groups per resin solid content. The polyurethane polyisocyanate prepolymer contains 3-8 wt.% of terminal isocyanate groups per resin sold content.

USE - For laminating vapor deposited plastic film, metallic foil and plastic films.

ADVANTAGE - The non-soluble adhesive enables manufacture of composite film using identical adhesive, and sharply improves laminate film production. The adhesive provides favorable adhesive strength to vapor deposited plastic film, metallic foil or other plastic films.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214144

(P2001-214144A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl.⁷

C 09 J 175/04
// B 32 B 7/12

識別記号

F I

C 09 J 175/04
B 32 B 7/12

テ-マコ-ト^{*} (参考)

4 F 1 0 0
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-24060 (P2000-24060)

(22) 出願日

平成12年2月1日 (2000.2.1)

(71) 出願人 000002820

大日精化工業株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(71) 出願人 000238256

浮間合成株式会社

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

(72) 発明者 遠山 光雄

東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号

大日精化工業株式会社内

(74) 代理人 100075351

弁理士 内山 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤接着剤

(57) 【要約】

【課題】 蒸着プラスチックフィルム又は金属箔とプラスチックフィルムの複合に好適に用いることができる無溶剤接着剤を提供する。

【解決手段】 主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3~8重量%有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5~5重量%有するポリウレタンポリオールプレポリマーであり、主剤若しくは硬化剤又は主剤と硬化剤の両方がシランカップリング剤を含有することを特徴とする無溶剤接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有し、シランカップリング剤0.01～2重量%を含有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤。

【請求項2】主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有し、シランカップリング剤0.05～5重量%を含有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤。

【請求項3】主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有し、シランカップリング剤0.01～2重量%を含有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有し、シランカップリング剤0.05～5重量%を含有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤。

【請求項4】ポリウレタンポリイソシアネートプレポリマー及びポリウレタンポリオールプレポリマーのポリオール成分が、ポリアルキレンエーテルグリコールである請求項1、請求項2又は請求項3記載の無溶剤接着剤。

【請求項5】蒸着プラスチックフィルム又は金属箔とプラスチックフィルムのラミネート用接着剤である請求項1、請求項2、請求項3又は請求項4記載の無溶剤接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無溶剤接着剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔とプラスチックフィルムの複合に好適に用いることができる無溶剤接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】包装材料として、各種のプラスチックフィルムや金属箔などを接着剤を用いて複合し、それぞれの材料の特質であるガスバリヤー性、強度、ヒートシール性などを活かしたラミネート品が多く使用されている。複合方法としては、無溶剤ラミネート法又はドライラミネート法が一般的に用いられており、その複合用接着剤として、プラスチックフィルム同志の場合には、ポリウレタンプレポリマー系の無溶剤接着剤を使用することができます。しかし、蒸着プラスチックフィルムや金属箔を含む場合には、ポリエステル又はポリエステルウレタン/ポリイソシアネート系の溶剤型二液硬化型接着剤が使用されてきた。しかし、溶剤型接着剤には、作業

性、安全性、環境保全の面に種々の問題を有するため、蒸着プラスチックフィルムや金属箔に用いても、十分な接着強度が得られる無溶剤接着剤が求められていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔とプラスチックフィルムの複合に好適に用いることができる無溶剤接着剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、主剤が末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有するポリウレタンポリオールプレポリマーであって、主剤若しくは硬化剤又は主剤と硬化剤の両方にシランカップリング剤が添加された無溶剤接着剤は、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔の複合において、実用上十分な接着強度を与えることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有し、シランカップリング剤0.01～2重量%を含有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤、(2)主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有し、シランカップリング剤0.05～5重量%を含有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤、(3)主剤が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3～8重量%有し、シランカップリング剤0.01～2重量%を含有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5～5重量%有し、シランカップリング剤0.05～5重量%を含有するポリウレタンポリオールプレポリマーであることを特徴とする無溶剤接着剤、(4)ポリウレタンポリイソシアネートプレポリマー及びポリウレタンポリオールプレポリマーのポリオール成分が、ポリアルキレンエーテルグリコールである第1項、第2項又は第3項記載の無溶剤接着剤、及び、(5)蒸着プラスチックフィルム又は金属箔とプラスチックフィルムのラミネート用接着剤である第1項、第2項、第3項又は第4項記載の無溶剤接着剤、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の無溶剤接着剤は、主剤

が、末端にイソシアネート基を樹脂固形分あたり3~8重量%、より好ましくは4~7重量%有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーであり、硬化剤が、末端にヒドロキシル基を樹脂固形分あたり0.5~5重量%、より好ましくは1~4重量%有するポリウレタンポリオールプレポリマーであり、主剤若しくは硬化剤又は主剤と硬化剤の両方がシランカップリング剤を含有する。主剤が含有するシランカップリング剤の量は、0.01~2重量%であることが好ましく、0.2~1重量%であることがより好ましい。硬化剤が含有するシランカップリング剤の量は、0.05~5重量%であることが好ましく、1~3重量%であることがより好ましい。本発明の無溶剤接着剤は、末端にイソシアネート基を有するポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーを主剤とし、末端にヒドロキシル基を有するポリウレタンポリオールプレポリマーを硬化剤とし、主剤若しくは硬化剤又はその両者がシランカップリング剤を含有するので、蒸着プラスチックフィルムや金属箔に対する接着力が大きく、無溶剤接着剤でありながら、蒸着プラスチックフィルムや金属箔を他のプラスチックフィルムとを十分な接着強度をもってラミネートすることができる。本発明の無溶剤接着剤において、ポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーのイソシアネート基が樹脂固形分あたり3重量%未満であっても、8重量%を超えて、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔と他のプラスチックフィルムの接着強度が不足するおそれがある。ポリウレタンポリオールプレポリマーのヒドロキシル基が樹脂固形分あたり0.5重量%未満であっても、5重量%を超えて、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔と他のプラスチックフィルムの接着強度が不足するおそれがある。

【0006】本発明の無溶剤接着剤において、主剤：硬化剤の配合割合は、10:2~10:8(重量比)であることが好ましく、10:3~10:5(重量比)であることがより好ましい。硬化剤の配合割合が、主剤に対して10:2(重量比)未満であると、高粘度のために外観不良を起こし、また、エージング時間が長くなるおそれがある。硬化剤の配合割合が、主剤に対して10:8(重量比)を超えると、硬化不良により接着強度が不足するおそれがある。本発明において、ポリウレタンプレポリマーの製造に用いるポリオールに特に制限はなく、例えば、ポリエーテルポリオール、エポキシ樹脂変性ポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオールなどを挙げることができる。これらのポリオールは、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。これらの中で、ポリエーテルポリオールを好適に用いることができ、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリアルキレンエーテルグリコールを特に好適に用いることができ

る。ポリオールの数平均分子量は、300~5,000であることが好ましく、400~3,000であることより好ましい。

【0007】本発明において、ポリウレタンプレポリマーの製造に用いるジイソシアネート化合物に特に制限はなく、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソプロピレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,5-オクチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、イソプロピリデンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオフェニル、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルスルホンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネートなどを挙げることができる。これらのジイソシアネート化合物は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち、汎用性があり、入手が容易なトリレンジイソシアネート及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを好適に用いることができる。

【0008】本発明においては、鎖伸長剤として、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ハイドロキノンジエチロールエーテル、トリメチロールプロパン、グリセリン、ソルビトールなどのヒドロキシル基を2個以上有する化合物を使用することができる。また、反応停止剤として同種のヒドロキシル基を2個以上有する化合物を使用することもできる。末端のヒドロキシル基の量は、ポリウレタンプレポリマーと鎖伸長剤及び反応停止剤の配合比により調整することができる。本発明においては、主剤としてのポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーに、イソシアネート化合物を添加することができる。ポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーにイソシアネート化合物を添加することにより、接着強度を増大し、反応速度、タックなどを制御して作業性

を向上することができる。添加するイソシアネート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト、トリメチロールプロパンのヘキサメチレンジイソシアネートアダクト、ビューレット変性ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体などを挙げることができる。本発明において、主剤に含有させるシランカップリング剤としては、例えば、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。本発明において、硬化剤に含有させるシランカップリング剤は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば、ジ(アグリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-α-プロピルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、α-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-α-アミノプロピルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシランなどを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、1種を単独で用いることができ、あるいは、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

【0009】本発明の無溶剤接着剤は、金属蒸着プラスチックフィルム、酸化物蒸着プラスチックフィルム、金属箔などと、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルムなどの他のプラスチックフィルムのラミネート用として好適に用いることができる。本発明の無溶剤接着剤をコーティングロールにより一方のフィルム又は箔に塗布し、ラミネーションロールにより他方のフィルム又は箔とラミネートし、そのまま巻き取ることにより複合されたフィルムを得ることができる。無溶剤接着剤の塗布量に特に制限はないが、通常は0.5~5g/m²であることが好ましく、0.8~2g/m²であることがより好ましい。本発明の無溶剤接着剤を用いることにより、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔と他のプラスチックフィルムとの間に十分な接着強度が発現するので、フィルムの構成にかかわらず、同一の設備及び工程により、同一の接着剤を用いて複合化することが可能となり、ラミネートフィルムの製造を大幅に合理化することができる。

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例1(主剤の調製)

反応容器に、2官能ポリプロピレングリコール[三井化

- 学(株)、ジオール1000、数平均分子量1,000]1,000重量部及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート[三井化学(株)、コスマネートPH]500重量部を仕込み、窒素気流下に80°Cで3時間反応させたのち、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネートアダクト[日本ポリウレタン(株)、コロネートL]30重量部を加え、減圧して溶剤を除去し、イソシアネート基含有率5.7重量%のポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーを得た。このポリウレタンポリイソシアネートプレポリマーを、主剤aとする。
- 実施例2(主剤の調製)
主剤a 100重量部に、イソシアネート官能性シラン[信越化学工業(株)、信越シリコーンKBE-9007]0.8重量部を加え、主剤Aを得た。
- 実施例3(硬化剤の調製)
反応容器に、2官能ポリプロピレングリコール[三井化学(株)、ジオール700、数平均分子量700]800重量部、ジメチロールプロピオン酸15.3重量部、1,4-ブタンジオール30.8重量部及びトリレンジイソシアネート[三井化学(株)、コスマネートT-80]153重量部を仕込み、窒素気流下に90°Cで3時間反応させて、ヒドロキシル基含有率2.42重量%のポリウレタンポリオールプレポリマーを得た。このポリウレタンポリオールプレポリマーを、硬化剤bとする。
- 実施例4(硬化剤の調製)
硬化剤b 250重量部に、アグリシドキシプロピルトリメトキシシラン[東芝シリコーン(株)、TSL8350]6.6重量部を加え、硬化剤Bを得た。
- 【0011】実施例5
実施例1で得られた主剤aと、実施例4で得られた硬化剤Bを、重量比10:4の配合で、2液供給装置、ミキサー、スクイズロール方式のコーテー付きラミネーターを使用し、厚さ12μmのシリカ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムのシリカ蒸着面に2g/m²塗布し、厚さ40μmの線状低密度ポリエチレンフィルムを貼り合わせ、38°Cで48時間放置したのち、JIS K 6854に準じてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、150g/15mmであった。
- 実施例6
実施例2で得られた主剤Aと、実施例3で得られた硬化剤bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例5と同様にしてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、180g/15mmであった。
- 実施例7
実施例2で得られた主剤Aと、実施例4で得られた硬化剤Bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例5と同様にしてT形剥離試験を行った。荷重が500g/15mmのとき、シリカ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムが破断した。
- 比較例1

実施例1で得られた主剤aと、実施例3で得られた硬化剤bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例5と同様にしてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、9.0 g/15mmであった。

【0012】実施例8

実施例1で得られた主剤aと、実施例4で得られた硬化剤Bを、重量比10:4の配合で、2液供給装置、ミキサー、スクイズロール方式のコーテー付きラミネーターを使用し、厚さ12μmのアルミナ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムのアルミナ蒸着面に2g/m²塗布し、厚さ40μmの線状低密度ポリエチレンフィルムを貼り合わせ、38℃で48時間放置したのち、JIS K 6854に準じてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、110g/15mmであった。

実施例 9

実施例2で得られた主剤Aと、実施例3で得られた硬化剤bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例8と同様にしてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、130g/15mmであった。

実施例 10

実施例2で得られた主剤Aと、実施例4で得られた硬化剤Bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例8と同様にしてT形剥離試験を行った。荷重が500g／15mmのとき、アルミナ蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムが破断した。

比較例 2

実施例1で得られた主剤aと、実施例3で得られた硬化剤bを用いて無溶剤接着剤を調製した以外は、実施例8と同様にしてT形剥離試験を行った。剥離接着強度は、*

第1表

| | 複合フィルム | 主剤 | 硬化剤 | 剥離接着強度 (g/15mm) |
|-------|-------------------|----|-----|--------------------|
| 実施例5 | シリカ蒸着PET LLDPE | a | B | 150 |
| 実施例6 | | A | b | 180 |
| 実施例7 | | A | B | 500 (フィルム破断) |
| 比較例1 | | a | b | 90 |
| 実施例8 | | a | B | 110 |
| 実施例9 | | A | b | 130 |
| 実施例10 | | A | B | 500 (フィルム破断) |
| 比較例2 | | a | b | 90 |
| 実施例11 | PET アルミニウム箔 | a | B | 130 |
| 実施例12 | | A | b | 120 |
| 実施例13 | | A | B | 500 (フィルム破断) |
| 比較例3 | | a | b | 100 |

【0015】第1表に見られるように、主剤及び硬化剤がシランカップリング剤を含有しない比較例1～3の無溶剤接着剤を用いて複合化した比較例1～3のラミネートフィルムは剥離接着強度が小さいのに対して、主剤又は硬化剤の一方がシランカップリング剤を含有する無溶剤50

※剤接着剤を用いて複合化した実施例5、6、8、9、1
1及び12のラミネートフィルムは剥離接着強度が大き
く、特に、主剤と硬化剤の両方がシランカップリング剤
を含有する無溶剤接着剤を用いて複合化した実施例7、
010及び13のラミネートフィルムは、T形剥離試験に

において、すべて材料破壊が起こっている。

[0016]

【発明の効果】本発明の無溶剤接着剤を用いることにより、蒸着プラスチックフィルム又は金属箔と他のプラスチックフィルムとの間にも十分な接着強度が発現する。

その結果、フィルムの構成にかかわらず、同一の設備及び工程により、同一の接着剤を用いてフィルムを複合化することが可能となり、ラミネートフィルムの製造を大幅に合理化することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 今野 義紀
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 斎藤 匠史
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内

(72)発明者 大浦 透
東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
大日精化工業株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA20 AB01B AH02A AH02H
AH06A AH06H AK01C AK42
AK51A AK63 BA03 BA07
BA10B BA10C CA02 EH46
EH462 EH66 EH661 GB15
4J040 EF101 EF111 EF131 EF151
EF181 EF321 HD36 JA01
KA16 MA02 MA10 MB03 NA08